

Preparation of aromatic polyaldehydes by hydrolysis of gem-dibromides. Li, Mingwei; Fan, Nengting. Beijing No. 1 Light Ind. Inst., Beijing, Peop. Rep. China. Huaxue Shijie (1985), 26(5), 168-70. Journal written in Chinese. Abstract Translated

Translated Abstract

Arom. polyaldehydes  $C_6H_6-n(CHO)_n$  ( $n = 2,3$ ) were prepd. in good yields by the hydrolysis of corresponding  $C_6H_6n(CHBr_2)_n$  with fuming  $H_2SO_4$ . The dibromides were obtained by the photobromination of  $C_6H_6-n(Me)_n$  in  $CCl_4$ .

表 1 水溶液电阻数据的对比

电阻值 ( $\Omega \cdot \text{厘米}$ )	上海试剂所焊剂	进口同类焊剂
焊剂名称		
实 测 数 据	$2.33 \times 10^5$	$2.85 \times 10^4$
	$2.78 \times 10^5$	$2.19 \times 10^4$
	$1.52 \times 10^5$	$2.35 \times 10^4$
平 均 值	$2.21 \times 10^5$	$2.30 \times 10^4$

注: 测得用时的纯水电阻是  $5 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{厘米})$

下用高阻仪测定其电阻值。

2. TRB-3与进口同类高温焊剂实测数据对比(见表1,2)。

从以上各表所列实测数据中可以看出 TRB-3 焊剂的各种技术性能略超过进口同类焊剂的性能。

### 九、经济效益和社会效益

TRB-3 高温焊剂由于它的可焊性、电性能以及其它性能都好, 使用又方便, 另一最大优点是没有腐蚀性, 所以深受上海电视调谐器厂的欢迎。不但适用于

表 2 TRB-3与进口同类高温焊剂

各种性能实测对比

焊剂名称	上海试剂所	进口同类焊剂
测定项目	TRB-3	
可焊性	$\bar{F}$ (达因)	-55.6
	$\bar{t}$ (秒)	0.62
含氮量 (%)	0.02	0.03
水溶液电阻 ( $\Omega \cdot \text{厘米}$ )	$2.21 \times 10^5$	$2.30 \times 10^4$
绝缘电阻 ( $\Omega$ )	$> 1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{10}$
铜片腐蚀性试验	无腐蚀性	略有腐蚀性

注: 可焊性测试是取 10 根引线的平均值计算。

引线用上海元件二十二厂铅~锡丝  $\phi = 0.55$  毫米经高温老化。

各种电视机的调谐器焊接, 也可适用要求高的微电子工业和军工部门的元器件焊接。TRB-3 焊剂的试制成功不但减少了国家进口焊剂的外汇支出, 而且也为电子工业提供一种性能优良的高温焊剂。

注: 本高温焊剂已于 1984 年 12 月 5~6 日在上海通过了技术鉴定。

## 偕二溴化物水解制备芳香多醛

李明威(北京一轻工业研究所) 樊能廷(北京工业学院)

偕二卤化物在酸、碱催化下水解, 是经典的制备芳香醛的好方法, 在著名的《Organic Synthesis》这一有机合成专著中, 就有近二十篇文章报告偕二卤化物水解制备芳香醛。现在, 许多试剂、药品、甚至工业品芳香醛的制备, 都是使用偕卤化物的水解方法。

偕二溴化物水解合成芳香多醛, 文献中也屡有报道。Snell 用对二甲苯溴化, 水解合成对苯二醛<sup>[1]</sup>, Bill 用邻二甲苯溴化, 水解合成邻苯二醛<sup>[2]</sup>, 至今仍未失为有价值的方法。但是, 他们的溴化操作在反应物沸点以上的温度下进行, 虽有回流冷凝, 终因温度过高, 溴的损失仍很大, 所以溴的用量比计算量要多用  $1/6 \sim 1/5$ , 并且反应的后期, 由于激烈的放热, 每加一滴溴都很困难, 实验中稍有控制不当, 则全部反应物在转瞬之间焦化。

实验说明, 如果二甲苯或三甲苯在四氯化碳中的浓度为  $0.2 \sim 0.4 M$  且投溴量为计算量的  $95 \sim 105\%$  时, 就可以得到较高收率和较好纯度的溴化产物。这

类溴化反应得到的偕溴化物可用下面的通式来表示:



式中  $C_6H_m$  代表苯核, 对于本文而言,  $m$  是整数 4 或是整数 3; 前者为邻位、间位及对位的情况, 后者仅指均位的情况。

用下面通式表示的化合物为原料来制取这些偕溴化合物:



式中  $C_6H_m$  及  $n$  的意义同前。方程 1 说明光化溴化反应:



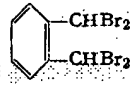
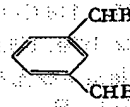
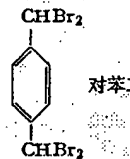
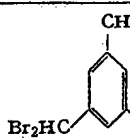
光化溴化反应的产物为苯核上带有两个或三个偕二溴甲基取代物构成侧链的偕溴化物。

使用四氯化碳为溶剂, 稀释了反应物的浓度, 由于溶剂的回流, 带走溴化产生的大量的反应热, 使反应安全, 这是本文不同于 Snell 或 Bill 溴化方法的一个特

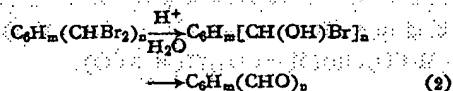
点。同时,溶剂四氯化碳的回流,降低了反应温度,使之不随反应进程而激烈变化,并使之恒定于溶剂的沸点。由于在温和条件下的反应,避免了溴的损失,使得加溴量可以严格控制,这是本文方法的另一特点。

实验表明,在溶剂中进行时,影响多甲基苯光化溴化反应的最显著的因素,不是光照的强度,而是加溴的摩尔比。接近计算量时,反应产物组成分布的变化极快,因此,溴化操作的加溴在接近计算量时必须加以小心控制。溴化产物的产率与加溴量的关系见表1。

表 1 溴化物得率与加溴量的关系

产 物	加溴百分数 (%)				
	90	95	100	105	110
 邻二甲苯四溴	—	82	88	92	87
 间二甲苯四溴	28	46	51	53	49
 对二甲苯四溴	56	63	67	78	69
 均三甲苯六溴	34	41	43	48	45

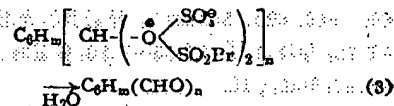
溴化物用浓硫酸或发烟硫酸水解。本文的例中,间二甲苯四溴和对二甲苯四溴用95%硫酸水解,而邻二甲苯四溴和均三甲苯六溴用发烟硫酸水解。用浓硫酸水解,遵循一般偕二卤化物亲核水解的机理,可以方程2表示:



而用发烟硫酸水解,其机理迥然不同于方程2,它可能是经过一种复盐<sup>[3]</sup>,如下式所示:



这类复盐与水作用,生成相应的芳香多醛:



在使用液体三氧化硫代替发烟硫酸时,上述复盐可以分离出来,并可进行光谱分析和元素分析。本文的实验中使用发烟硫酸为水解试剂,没有分离出偕溴化物与三氧化硫的复盐。但无论是使用三氧化硫或发烟硫酸为水解试剂,制备芳香多醛都无须分离出复盐,并且都有较好的得率。

本文的芳基偕溴化物和芳香多醛,都易于用核磁共振光谱予以鉴定,本文报告了它们的红外吸收光谱和核磁共振光谱。

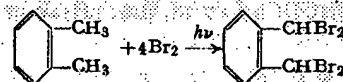
由于本文所用原料均为石油化工产品,资源丰富,产物芳香多醛用途广泛,本文的方法反应安全、重复性好、易于控制,所以,研究的这些反应在化学合成方面具有明显的实际意义。

## 实 验

邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲苯和硫酸为化学纯,溴、四氯化碳、发烟硫酸为分析纯,俱系北京化工厂出品。

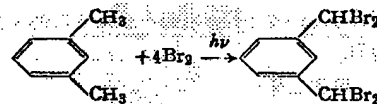
红外光谱用 Perkin-Elmer 599 B 型仪测定,核磁共振用 Varian FT-80 A 型仪测定。熔点未校正。

### 例 1 邻二甲苯四溴



1000 毫升三口烧瓶,配有回流冷凝器、滴液漏斗和温度计,加入 500 毫升四氯化碳、10.6 克邻二甲苯,加热至回流,在 500 瓦紫外光灯照射下滴加 67.2 克溴,反应可于 2~4 小时内完成。从反应液中蒸出 450 毫升四氯化碳,残留的蒸馏液转入结晶皿冷却,析出邻二甲苯四溴固体,经三氯甲烷重结晶,得 38.8 克熔点 115~116°C 的产物,产率 92%。红外光谱(KBr): 3044、3008、1490、1233、1156、1134、861、778、767、646、544 cm<sup>-1</sup>。核磁共振光谱(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.60,三重峰,2H; δ 7.29,二重峰,2H; δ 7.08,单峰,2H。

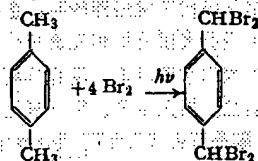
### 例 2 间二甲苯四溴



操作步骤同例1,10.6 克间二甲苯和67.2 克溴,得间二甲苯四溴 22.4 克,熔点 106~107°C,产率 53%。红外光谱(KBr): 3000、1486、1433、1214、1142、936、

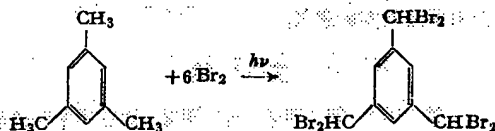
696, 666, 622, 563  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75, 单峰, 1H;  $\delta$  7.55~7.30, 多重峰 ( $\text{AB}_2$ ), 3H;  $\delta$  6.67, 单峰, 2H。

### 例3 对苯二甲四溴



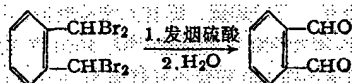
操作步骤同例1, 10.6克对二甲苯和67.2克溴, 得对苯二甲四溴 32.9克, 熔点 169~170°C, 产率 78%。红外光谱 (KBr): 3004, 1502, 1417, 1222, 1153, 1112, 1016, 843, 784, 653, 637  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57, 单峰, 4H;  $\delta$  6.62, 单峰, 2H。

### 例4 均苯三甲六溴



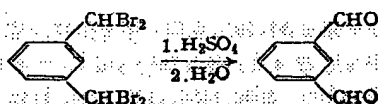
操作步骤同例1, 反应可于 4~6 小时内完成, 12.0克均三甲苯和101克溴, 得均苯三甲六溴 28.0克, 熔点 188~190°C, 产率 48%。红外光谱 (KBr): 3022, 1595, 1458, 1392, 1232, 1142, 950, 705, 637  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.75, 单峰, 3H;  $\delta$  6.67, 单峰, 3H。

### 例5 邻苯二醛



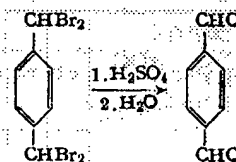
5.0克研细的邻苯二甲四溴同 20 毫升 20% 发烟硫酸在室温下反应 1 小时, 反应液成为棕红色清亮溶液。将反应液倾入 80 克碎冰, 待冰融化, 用等体积的三氯甲烷萃取三次。合并萃取液, 煮沸并用活性炭脱色, 蒸除溶剂, 得到粗品邻苯二醛。粗品经石油醚重结晶, 得纯品 1.0 克, 熔点 55~56°C, 产率 63%。红外光谱 (KBr): 2850, 2750, 1681, 1592, 1575, 1268, 1198, 858, 812, 763  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.54, 单峰, 2H;  $\delta$  8.05~7.94, 多重峰, 2H;  $\delta$  7.93~7.71, 多重峰, 2H。

### 例6 间苯二醛



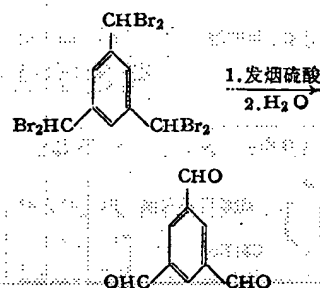
4.22克研细的间苯二甲四溴同 20 毫升 95% 硫酸在 100°C 左右反应 4 小时, 反应液在冷却后倾入 50 克碎冰, 待冰融化后滤出白色固体间苯二醛粗品。粗品经乙醇重结晶, 得纯品间苯二醛 0.96 克, 熔点 88~90°C, 产率 72%。红外光谱 (KBr): 3032, 2866, 1694, 1603, 1450, 1382, 1294, 1240, 1146, 945, 798, 689, 651, 424  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.16, 单峰, 2H;  $\delta$  8.40, 单峰, 1H;  $\delta$  8.20, 二重峰, 2H;  $\delta$  7.75, 三重峰, 1H。

### 例7 对苯二醛



操作步骤同例6, 4.22克对苯二甲四溴同 20 毫升 95% 硫酸, 得 1.10 克对苯二醛, 熔点 115~116°C, 产率 82%。红外光谱 (KBr): 2858, 1982, 1690, 1490, 1383, 1298, 1196, 813, 769  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.10, 单峰, 2H;  $\delta$  8.03, 单峰, 4H。

### 例8 均苯三醛



操作步骤同例5, 5.84 克均苯三甲六溴同 30 毫升 20% 发烟硫酸, 得 1.30 克均苯三醛, 熔点 160~161°C, 产率 80%。红外光谱 (KBr): 3080, 2880, 1696, 1598, 1457, 1382, 1146, 980, 895, 652  $\text{cm}^{-1}$ 。核磁共振光谱 (DMSO):  $\delta$  10.20, 单峰, 3H;  $\delta$  8.70, 单峰, 3H。质谱  $m/e$  (70 eV): 162 ( $\text{M}^+$ ), 161 ( $\text{M}-1$ ), 133 ( $\text{M}-\text{CO}$ ), 105 ( $\text{M}-2\text{CO}$ ), 77 ( $\text{M}-3\text{CO}$ )。

### 参 考 文 献

- [1] Snell, Weissberger, Org. Syn., 20: 92 (1940).
- [2] J. C. Bill and D. S. Tarbell, Org. Syn., (4), 807.
- [3] Victor, Mark, Fr. Pat. 2,129,627.

BEST AVAILABLE COPY